

Abstract relating to WO 99/32546

L1 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
Full Text
AN 1999-372164 [32] WPINDEX
DNC C1999-110038
TI Polymer containing discrete dispersed nanoparticles for the production
of
colored film, bottles or plates.
DC A18 A23 A25 A60 A82 A92 A94 G02
IN KRUEGER, G; WAGENER, M
PA (FRAU) FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN
CYC 21
PI DE 19756790 A1 19990701 (199932)* 5p
WO 9932546 A1 19990701 (199933) DE <--
RW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
W: CA JP US
EP 1042393 A1 20001011 (200052) DE
R: ES FR GB IT
JP 2001527108 W 20011225 (200204) 17p
ADT DE 19756790 A1 DE 1997-19756790 19971219; WO 9932546 A1 WO 1998-DE3526
19981130; EP 1042393 A1 EP 1998-965597 19981130, WO 1998-DE3526
19981130;
JP 2001527108 W WO 1998-DE3526 19981130, JP 2000-525477 19981130
FDT EP 1042393 A1 Based on WO 9932546; JP 2001527108 W Based on WO 9932546
PRAI DE 1997-19756790 19971219
AB DE 19756790 A UPAB: 19990813
NOVELTY - A polymer (I) contains a dispersed fine particulate solid
having
a particle size of less than 20 nm and is essentially isolated within
the
polymer.
DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a
process
for the formation of (I) by forming a stable dispersion of solid
particles
using a dispersing agent in a carrier fluid with optional separation
of
the carrier fluid from the liquid dispersion medium and the liquid
medium
is solidified to yield the polymer (I) containing dispersed nanoscale
solid particles.
USE - The polymer (I) is useful for the production of polymeric
objects, coatings or film and for the production of colored film,
bottles
or plates (claimed).
ADVANTAGE - The polymer (I) contains discrete nanoparticles and
is
prepared without the need for energy intensive mixing operations.
Dwg.0/0
process, as the water in the starting material is displaced by the
molecule that is being complexed.
0/0

BEST AVAILABLE COPY

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 3/00, 9/08, C08J 3/20		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/32546
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. Juli 1999 (01.07.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03526 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. November 1998 (30.11.98) (30) Prioritätsdaten: 197 56 790.8 19. Dezember 1997 (19.12.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80636 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WAGENER, Michael [DE/DE]; Gustav-Heinemannstrasse 107, D-28215 Bremen (DE). KRÜGER, Georg [DE/DE]; Heidschnuckenweg 4b, D-27711 Osterholz-Scharmbeck (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLYMER CONTAINING SEPARATELY DISPERSED NANOSCALE SOLID PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAID POLYMER, AND USE OF THE SAME (54) Bezeichnung: POLYMER MIT DARIN ISOLIERT DISPERGIERTEN NANOSKALIGEN FESTSTOFFTEILCHEN, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to a polymer in which solid particles with a particle size of < 20 nm are dispersed, said particles being dispersed essentially separately, to a method for producing a polymer of this type, and to the use of the polymer. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Polymer mit darin dispergierten Feststoffteilchen, die eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert darin dispergiert sind, sowie ein Verfahren zur Herstellung solch eines Polymers und seine Verwendung.			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BY	Belarus	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
CA	Kanada	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Polymer mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die Erfindung betrifft Polymere mit darin dispergierten feinteiligen Feststoffteilchen, ein Verfahren zu seiner Herstellung und die Verwendung eines solchen Polymers.

Die Einarbeitung von insbesondere anorganischen Partikeln in monomere oder prepolymeren Flüssigkeiten, die mittels chemischer Reaktion zu Polymeren werden oder die Einarbeitung in Polymere im schmelzflüssigen Zustand ist geeignet, den Polymeren bestimmte Eigenschaften zu verleihen. Anorganische Partikel haben dabei verschiedene Aufgaben: sie wirken wie Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe oder Inhaltsstoffe mit besonderen Funktionen, nachfolgend als Zusätze bezeichnet. Als Zusätze werden die verschiedensten anorganischen Stoffe verwendet, vorzugsweise mineralische Stoffe wie Kreide, Kaolin, Schwerspat oder Talkum, aber auch Stoffe wie Ruß, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Aluminium, Eisen, Silber und andere Metalle. Die Zusätze dienen der Verbesserung der mechanischen, elektrischen, optischen, mikrobiellen und sonstigen Eigenschaften. In einigen Fällen dienen die Polymere als Bindemittel, z. B. bei der Herstellung von sog. kunststoffgebundenen Magneten, die zu weit über 50 Masse-% aus hartmagnetischen Partikeln wie z. B. NdFeB oder SmCo bestehen und zu weit unterhalb 50 Masse-% aus der Polymermatrix, wie z. B. aus Polyamiden (PA 6, PA 11, PA 12) oder Polyestern.

In allen bekannten Fällen, in denen anorganische Partikel in Polymere oder polymerisierbare Systeme eingearbeitet werden, gelingt die Einarbeitung nur in Pulverform, in Form eines Masterbatches oder in Form von Dispersionen, in denen Agglomerate vorliegen. Die Einarbeitung der Zusätze in organische

Gießharze und Lacke auf der Basis organischer Stoffe und in aufgeschmolzene Polymere (polymerisierbare und polymere Systeme) ist von den Abmessungen der Primärteilchen

und der Agglomerate abhängig. Typischerweise besitzen die Agglomerate mittlere Partikelgrößen über 500 nm (Kunststofftaschenbuch, 26. Ausgabe, Hanser Verlag München 1995). Die Agglomerate bestehen dabei in der Regel aus Primärteilchen mit Partikelgrößen im Bereich von 20 bis 100 nm. (Handbuch der Technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim 1993 S. 633). Die Agglomerate sind stets um ein mehrfaches größer als die Primärteilchen.

Das Zerteilen und Dispergieren der Agglomerate in der Polymermatrix erfordert erhebliche mechanische Energie, die zu einer thermischen Schädigung der Polymere führen kann.

Die Menge der anorganischen Zusätze bestimmt in starkem Maße die Polymereigenschaften, wobei in vielen Fällen eine möglichst geringe Menge an diesen Zusätzen mit möglichst großer Wirkung angestrebt wird. Beispiele dafür sind das Einfärben mit Farbpigmenten und die Herstellung von Kunststoffen, die magnetisierbar sein sollen. Bei vielen Anwendungen wird von Kunststoffen ein antistatisches Verhalten verlangt. Dazu müssen zum Teil große Mengen an leitfähigen Stoffen eingearbeitet werden, um die Kunststoffe antistatisch auszurüsten. Geeignet sind neben Ruß auch Metallpulver, u. a. aus Messing, Kupfer, Nickel oder Silber. Die Partikelmenge ist dabei so groß, daß einige andere günstige Eigenschaften wie die geringe Dichte, die große Zähigkeit, der geringe Verschleiß oder die Duktilität negativ beeinflußt werden, besonders dann, wenn die Eigenschaften auf die Dichte bezogen werden. Die direkte Zugabe von Metallpulvern stößt mengenmäßig auf Schwierigkeiten, so daß leichtere Füllstoffe metallisiert und eingearbeitet werden und auf diese Weise der antistatische Charakter hergestellt wird. Die metallisierten Füllstoffe sind teuer und erhöhen die Kosten antistatisch ausgerüsteter Kunststoffe erheblich. Um die Gefahr der Oxidation bei den metallisierten Füllstoffen auszuschließen, müssen u. a. die teuren Metalle Silber und Nickel eingesetzt werden. Jede Verringerung der Masse-Anteile dieser Elemente im Polymer wirkt sich bei sonst gleichem antistatischem Verhalten deshalb kostensenkend aus. Des weiteren werden im medizinischen Bereich Silberpartikel in Polymere eingearbeitet, um eine antimikrobielle Wirkung zu erzielen. Dabei werden entweder agglomerierte Partikel oder metallisierte Kunststoffpartikel in die Polymere eingearbeitet.

Die bekannten Polymeren mit anorganischen, insbesondere metallischen Zusätzen, die darin in agglomerierter Form vorliegen, haben eine Reihe von Nachteilen. Die Tendenz zur

Agglomeration bedingt einen erhöhten Materialeinsatz, der nicht nur Auswirkungen auf die Kosten des Produkts hat. Eine Folge ist eine wesentlich erhöhte Dichte des gefüllten Polymers mit weiteren Auswirkungen auf die Kristallinität des Polymers - die Zusätze wirken als Keimbildner - und eine unerwünschte Änderung der elektrischen Eigenschaften. Vielfach tritt eine begrenzte Lebensmittelverträglichkeit auf und sind Anwendungen im medizinischem Bereich nicht möglich, wenn man von mit Silber gefüllten Polymeren absieht. Auch hier wird aber aufgrund der Agglomeratbildung ein unerwünscht hoher Silberzusatz benötigt. Schließlich verursachen anorganische und metallische Zusätze in Form agglomerierter Teilchen eine Verringerung der Zähigkeit des Polymers.

Zur Herstellung transparenter Polymere konnten bisher nur lösliche Farbstoffe eingesetzt werden, da Agglomerate aus metallischem Primärteilchen nicht durchscheinend sind. Anorganische Farbstoffe nehmen unerwünschten Einfluß auf die Polymereigenschaften. Ein typisches Beispiel für den Zusammenhang von erwünschter Einfärbung und unerwünschter Materialbeeinflussung sind Eisenoxidpartikel, die eine Rotfärbung bewirken, gleichzeitig aber auch das Kristallitwachstum beschleunigen und die Kristallite teilkristalliner Kunststoffe verkleinern (Kunststoffhandbuch, Band I, Hanser Verlag München 1990).

Aufgrund der hohen Dichte metallischer Zusätze wird die Dichte metallgefüllter Kunststoffe deutlich erhöht. So steigt z. B. die Dichte von Kompositen aus hartmagnetischen Partikeln und Kunststoffen bis auf 4 g/cm³ und von füllstoffhaltigen Kunststoffen bis auf 3 g/cm³. Die mechanischen Eigenschaften des Matrixmaterials werden dadurch erheblich verschlechtert. Die Zugfestigkeit von Kompositen aus Polyamid 12 sinkt dabei auf 60 MPa, die Dehnung auf 1,2 %.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Polymere bzw. Verfahren zur Herstellung von Polymeren bereitzustellen, die die durch die Agglomeratbildung der darin verteilten feinteiligen Feststoffpartikel bedingten Nachteile vermeidet.

Diese Aufgabe wird mit einem Polymer der eingangs genannten Art gelöst, bei dem die Feststoffteilchen eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert dispergiert sind.

Der Begriff "isoliert" oder auch "diskret" in Verbindung mit der Verteilung der Feststoffpartikel bedeutet, daß keine Agglomeratbildung auftritt.

Besonders bevorzugt ist eine Teilchengröße der isoliert dispergierten Feststoffpartikel von 5 bis 10 nm. Die Feststoffe können in einer Menge von 0,1 bis 30 Vol.-% im Polymer zugegen sein, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Vol.-%.

Das erfindungsgemäße Polymer kann im Grunde genommen beliebige nicht lösliche dispergierte Partikel enthalten. Besonders bevorzugt ist aber ein Polymer, das anorganische Feststoffpartikel dispergiert enthält, insbesondere solche aus Metall, beispielsweise magnetisierbare Metallpartikel oder Silber. Es können aber auch keramische Materialien verwandt werden, mineralische Zusätze oder nichtmetallische elementare Zusätze, beispielsweise Ruß.

Als Polymere kommen im Grunde genommen beliebige in Frage. Voraussetzung ist, daß diese Polymere oder ihre Vorläufer in einen Zustand gebracht werden können, die die Aufnahme und feindisperse isolierte Verteilung der Feststoffpartikel im Polymer ermöglicht. Genannt werden können beispielsweise Polyether, Polyamide, Polyester, Polyolefine, Polyurethane, Vinyl- und AcrylatPolymere, Co- und Terpolymere beispielsweise der genannten Klassen, etc.

Die erfindungsgemäßen Polymere können nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem zunächst eine stabile isolierte Dispersion der nanoskaligen Feststoffteilchen einer Teilchengröße < 20 nm in einer Trägerflüssigkeit hergestellt wird, diese Dispersion in einem flüssigem Medium verteilt wird, wonach ggfs. die Trägerflüssigkeit aus dem flüssigem Medium entfernt wird, so daß das flüssige Medium zum Trägermedium wird, und das flüssige Medium unter Erhalt des Polymeren mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen verfestigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht die Einarbeitung von Dispersionen von isolierten nanoskaligen, insbesondere anorganischen Partikeln und geeigneten Trägerflüssigkeiten (Flüssigkeit A), die nach dem Stand der Technik hergestellt werden können, in andere Flüssigkeiten (Flüssigkeiten B oder C) vor, ohne daß dabei die isolierte Dispergierung der

Primärteilchen in den Flüssigkeiten A, B oder C aufgehoben wird. Die Auswahl der geeigneten Flüssigkeiten und die Einarbeitung der isolierten nanoskaligen Partikeln erfolgt so, daß dabei die Partikeln nicht agglomerieren und damit in der zweiten Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) oder dem flüssigem Medium (Flüssigkeit C) ebenfalls als isolierte nanoskalige Partikel vorliegen. Die zweite Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) ist im allgemeinen eine Flüssigkeit, die unter Normalbedingungen flüssig ist und meist selbst nicht oder nicht allein zur Polymerisation befähigt ist. Sie ist dazu bestimmt, in das zur Ausbildung eines festen Polymers befähigte flüssige Medium (Flüssigkeit C) eingemischt zu werden. Entsprechendes gilt für die Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit A), sofern kein Transfer in eine zweite Trägerflüssigkeit (Flüssigkeit B) stattfindet. Das flüssige Medium ist eine Flüssigkeit, die unter Normalbedingungen flüssig ist oder durch einen Schmelzprozeß in den flüssigen Zustand überführt wurde. Die in das flüssige Medium eingebrachte Trägerflüssigkeit kann, je nach Bedarf, daraus wieder ausgetrieben werden, beispielsweise durch Verdampfung, vorzugsweise im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur, oder in dem flüssigem Medium verbleiben und damit homogen vermischt werden. In jedem Fall wird das flüssige Medium, mit oder ohne zugesetzter Trägerflüssigkeit, zum Trägermedium für die isoliert dispergierten Feststoffteilchen mit einer Teilchengröße < 20 nm. Auch der Austausch einer ersten Trägerflüssigkeit gegen eine zweite Trägerflüssigkeit kann durch Verdampfung, vorzugsweise im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur Vakuumdestillation erfolgen.

Ist das flüssige Medium ein polymerisationsfähiges Monomer oder Prepolymer, wird es durch geeignete Maßnahmen, beispielsweise Zusatz eines Polymerisationsinitiators, Strahlung, Erhitzen oder dergleichen, ggfs. auch durch die in Form des Trägermediums zugesetzte zweite zur Polymerisation erforderliche Komponente mit oder ohne Katalysator, in ein Polymerisat überführt. Ist das flüssige Medium ein verflüssigtes Polymer, wird es durch Abkühlen oder direkte Verarbeitung in ein festes Polymer oder einen aus dem Polymer hergestellten Gegenstand überführt, wobei die dispergierten Feststoffteilchen im Polymer in isoliertem feindispersen Zustand vorliegen.

Durch den Austausch der Trägerflüssigkeiten für die diskret verteilten nanoskaligen Partikel oder die Herstellung der homogenen Mischung entstehen Flüssigkeiten, die selbst in den polymeren Zustand überführt werden oder als polymerisierbarer oder nicht polymerisierbarer Bestandteil in andere polymerisierbare oder nichtpolymerisierbare Stoffe eingearbeitet werden können. Wesentlich für das neue polymerisierbare oder

nichtpolymerisierbare System ist, daß die nanoskaligen Partikel am Ende aller Mischprozesse überwiegend isoliert dispergiert bleiben.

Zweckmäßigerweise werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Feststoffteilchen mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen in den kolloidal dispergierten Zustand in der Trägerflüssigkeit gebracht. Als oberflächenaktive Substanzen kommen in erster Linie Sulfosuccinate und Fettsäureacylsarcosine in Frage. Die Auswahl der oberflächenaktiven Substanzen ist aber auch von der Natur des flüssigen Mediums abhängig, da kein negativer Einfluß auf eine evtl. nachfolgende Polymerisationsreaktion stattfinden darf.

Als Trägerflüssigkeit kommen insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ester, Silikonöl, aber auch polymerisationsfähige Monomere oder Prepolymere oder auch zur Polymerisation des flüssigen Mediums benötigte zweite Komponenten in Frage. Als Beispiele seien Octylphthalate, Toluol, THF oder Decahydronaphthalin genannt. Besonders bevorzugt sind als Trägerflüssigkeit solche Substanzen, die anschließend im Polymer verbleiben können, da sie darin eine Aufgabe erfüllen, beispielsweise als Weichmacher oder Flammenschutzmittel, etwa DOP oder Phosphorsäureester.

Als flüssiges Medium werden in erster Linie polymerisierbare Monomere oder Prepolymere eingesetzt. Weiterhin ist die Verwendung geschmolzener Polymere ohne weiteres möglich. In letzterem Fall ist als Variante vorgesehen, daß die Trägerflüssigkeit mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Teilchen einem Polymerpulver zugesetzt wird und damit vermischt wird und dieses Dry Blend anschließend in einem Extruder aufgeschmolzen und mit den diskret darin dispergierten Teilchen zu Formmassen und/oder, in weiteren Schritten, zu Formteilen oder bahneniörmigen Producten, insbesondere auch Folien verarbeitet wird.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere zur Herstellung von Kunststoffgegenständen, Beschichtungen, Lacken und dergleichen. Besonders geeignet sind die erfindungsgemäß mit diskret dispergierten Teilchen gefüllten Polymere zur Herstellung von transparenten, gefärbten Folien oder Flaschen.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung von mit nanoskaligen Teilchen einer Größe von < 20 nm beladenen Trägerflüssigkeiten, die diese Teilchen in diskretem, d. h. nicht agglomerierten Zustand enthalten, zur Herstellung von Polymeren mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffpartikeln.

Durch die Erfindung werden Polymersysteme und Flüssigkeiten mit insbesondere anorganischen, überwiegend metallischen Partikeln bereitgestellt, die diese Partikel nanoskalig und isoliert dispergiert enthalten. Durch diese Art der Herstellung entstehen Polymere oder Flüssigkeiten, die z. B. bei der Einarbeitung von nanoskaligen Eisen-, Cobalt- und/oder Nickelpartikeln magnetisierbar sind. Die Volumenanteile der Partikel zur Gewährleistung des magnetisierbaren Charakters liegen unterhalb 30 Vol.-%, vorzugsweise bei etwa 10 Vol.-% in der polymeren Matrix. Dadurch liegt die Dichte z. B. eines magnetisierbaren polymerisierten Kohlenwasserstoffs bei etwa $1,2 \text{ g/cm}^3$, d. h. erheblich unter der Dichte eines konventionellen Materials.

Bei der Einarbeitung von nanoskaligen, isolierten Silberpartikeln entstehen Polymere oder polymerisierbare Systeme, die sich schon bei sehr geringen Silberanteilen antimikrobiell verhalten, so daß diese Systeme für medizinische Zwecke eingesetzt werden können. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist der Lebensmittelbereich, in Verpackungen oder in Geräten, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen.

Verfahren zur Einarbeitung isolierter, insbesondere anorganischer Nanopartikel einer Teilchengröße < 20 nm in eine Trägerflüssigkeit sind an und für sich bekannt. Insbesondere kommen hier Verfahren zur Dispergierung mit Hilfe von Ultraschall in Frage. Es können auch in situ-Dispersionen hergestellt werden, die durch Fällung bzw. Redoxreaktionen entsprechender Ausgangsmaterialien in der Trägerflüssigkeit erhalten werden.

Mit Erfolg wurden als polymere Träger Poly-THF-Schmelzen, Polyamide, insbesondere Polyamid 6, Polyamid 8 und Polyamid 11, Polyester, insbesondere PET, Polystyrol, Polydivinylbenzol, Polymethylmethacrylat, Polyisopren, Polyvinylacetat und Polyethylenglykol eingesetzt.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Mittels Ultraschall wird eine Dispersion von 10 Vol.-% Cobalt-Partikeln einer Teilchengröße von 5 bis 10 nm in 90 Vol.-% Toluol hergestellt, wobei der kolloidale Zustand durch Zugabe von Natriumdioctylsulfosuccinat in einer Menge von 0,5 Vol.-% stabilisiert wird. Diese Suspension wird in 100 Teile Commoron eingemischt, so daß die Cobalt-Teilchen homogen isoliert verteilt sind. Als weitere flüssige Medien kommen Kohlenwasserstoffe, wie Polyterpenharze, die petrochemischen Kohlenwasserstoffe aber auch Commaron-Inden-Harze in Frage. Nach diesem Mischprozeß wird das Toluol im Vakuum abgedampft, so daß die Suspension aus den isolierten Cobalt-Partikeln in dem flüssigen Kohlenwasserstoff vorliegt. Dem Kohlenwasserstoff wird anschließend ein üblicher Vernetzer zugemischt. Bei diesen Verfahrensschritten trat keine Aggregation der isolierten Cobalt-Partikel auf. Nach dem Vernetzen des Kohlenwasserstoffs liegen die Nanopartikel isoliert im Polymer vor. Das Polymer hat ausgeprägte superparamagnetische Eigenschaften. Eine Oxidation der Nanopartikel tritt durch Einbettung der Teilchen in die Polymermatrix nicht auf.

Entsprechende Polymere mit Eisen, Cobalt und Nickel als metallischer Komponente konnten mit Toluol, Tetrahydrofuran und Decahydronaphthalin als Trägerflüssigkeiten hergestellt werden. Lauroylsarcosin wurde alternativ zur Natriumdioctylsulfosuccinat als Dispergiermittel eingesetzt. Die metallische Dotierung betrug 1 bis 10 Vol.-% im fertigen Polymer.

Beispiel 2

Eine Suspension aus nanoskaligen Silberpartikeln einer Teilchengröße im Bereich von 5 bis 10 nm wurde durch thermische Verdampfung von Silber in Dioctylphthalat (DOP) hergestellt. Diese Suspension wurde mit PVC-Pulver in einem Mischungsverhältnis von 30

Teilen dotiertem DOP und 70 Teilen PVC-Pulver gemischt und in ein Dry Blend umgewandelt. Aus dem Dry Blend wurden durch Schmelzextrusion Folien hergestellt. Die Folien zeichnen sich durch vollständige Transparenz bei einer braungelben Eigenfarbe aus. Die Zugfestigkeit der Mischung liegt bei 36 MPa. Der 100%-Spannungswert beträgt 19 MPa. Vergleichbare PVC-Folien, die auf herkömmliche Art und Weise hergestellt wurden, erreichen Zugfestigkeiten von 23 MPa.

Entsprechende Mischungen wurden im Verhältnis 60 Teile PVC-Pulver/40 Teile silberdotiertes DOP (nach Volumen) hergestellt.

Eine Mischung aus 60 Vol.-% PVC-Pulver, 35 Vol.-% DOP mit isolierten Silber-Nanopartikeln in einer Menge von 1 Vol.-% sowie 5 Vol.-% DOP ohne Partikelzusatz ergibt nach der Homogenisierung und Schmelzextrusion aus dem Dry Blend transparente Folien, deren Festigkeit und Farbe sich deutlich von denen der vorstehend beschriebenen Folie unterscheiden.

Beispiel 3

Eine Suspension aus DOP mit Cobalt-Nanopartikeln einer Teilchengröße von 5 bis 10 nm wird in ein Organosol aus PVC und DOP dispergiert, so daß ein flüssiges Medium mit 10 Vol.-% Cobaltteilchen entsteht. Die Mischung wird anschließend bei 180°C in einem Einbrennofen geliert. Es entsteht eine Lackschicht mit superparamagnetischen Eigenschaften.

Wie dargestellt, sind die erfindungsgemäßen Polymere vielseitig verwendbar. Sie können zu Kunststoffartikeln verarbeitet werden, die bestimmte Eigenschaften aufweisen, beispielsweise magnetisierbare oder antimikrobielle. Insbesondere sind hier zu nennen Kunststoffformteile und Folien. Desweiteren können Lacksysteme hergestellt werden. Alle bekannten Verfahren der Kunststoffverarbeitung und -formung können eingesetzt werden. Nach der Verfestigung des Polymers unter Einschluß der Nanopartikel ändert sich an deren feindispersen Zustand nichts mehr.

Patentansprüche

1. Polymer mit darin dispergiertem feinteiligen Feststoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe eine Teilchengröße von < 20 nm aufweisen und im wesentlichen isoliert im Polymer dispergiert sind.
2. Polymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe eine Teilchengröße im Bereich von 5 bis 10 nm haben.
3. Polymer nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 bis 30 Vol.-% feinteilige Feststoffe einer Teilchengröße < 20 nm enthält.
4. Polymer nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch 1 bis 10 Vol.-% feinteilige Feststoffe.
5. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen Feststoffe Metallpartikel sind.
6. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen Feststoffe magnetisierbar sind.
7. Polymer nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die feinteiligen Feststoffe aus Silber bestehen.
8. Polymer nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Polyamid, Polyether, Polyester, Polymethan, Vinyl- oder Acrylpolymer ist.
9. Verwendung eines Polymers nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Kunststoffgegenständen, Beschichtungen oder Folien.

10. Verwendung nach Anspruch 9 für die Herstellung von transparenten gefärbten Folien, Flaschen oder Platten.
11. Verfahren zur Herstellung von Polymeren mit darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen einer Teilchengröße < 20 nm, nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst mit Hilfe eines Dispergiermittels eine stabile isolierte Dispersion der Feststoffteilchen in einer Trägerflüssigkeit hergestellt wird, diese Dispersion in einem flüssigen Medium verteilt wird, wonach ggfs. die Trägerflüssigkeit aus dem flüssigen Medium entfernt wird, so daß das flüssige Medium zum Trägermedium wird, und das flüssige Medium unter Erhalt des Polymeren mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen Feststoffteilchen verfestigt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerflüssigkeit durch Abdampfen im Vakuum entfernt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffteilchen in der Trägerflüssigkeit mit Hilfe oberflächenaktiver Substanzen in den kolloidal dispergierten Zustand gebracht werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Sulfosuccinat oder ein Fettsäureacylsarkosin als oberflächenaktive Substanz verwandt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerflüssigkeit ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, ein Ether, Ester, Silikonöl oder eine polymere Verbindung verwandt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägerflüssigkeit Dioctylphthalat, Toluol, THF oder Decahydronaphthalin verwandt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Trägerflüssigkeit mit den darin isoliert dispergierten nanoskaligen

Feststoffteilchen gegen eine zweite Trägerflüssigkeit ausgetauscht wird, die anschließend in das flüssige Medium eingebracht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Trägerflüssigkeit nicht polymerisierbar ist.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Medium ein polymerisierbares Monomer oder Prepolymer ist.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß dem flüssigem Medium ein Vernetzer zugesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges Medium ein geschmolzenes Polymer verwandt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssiges Medium ein pulverförmiges Polymer verwandt wird, dem die Trägerflüssigkeit zugesetzt wird, und das als Dry Blend schmelzextrudiert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int tional Application No

PCT/DE 98/03526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08K3/00 C08K9/08 C08J3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 665 266 A (BASF AG) 2 August 1995 see column 5, line 7 - line 18 see column 7; example 4 see claims 1-3	1-22
X	WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); KRUG HERBERT (DE);) 9 May 1997 see page 4, paragraph 2-3 see page 5, paragraph 2 see page 7, paragraph 2 see page 10, paragraph 3 - page 11, paragraph 2 see claims 1-11	1-22
X	WO 93 07179 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15 April 1993 see claims 1-11	1-22



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 May 1999

Date of mailing of the international search report

27/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0665266 A	02-08-1995	DE 4402890 A JP 8027307 A	03-08-1995 30-01-1996
WO 9716479 A	09-05-1997	DE 19540623 A AU 7496096 A	07-05-1997 22-05-1997
WO 9307179 A	15-04-1993	DE 4133621 A DE 59207816 D EP 0607213 A JP 7502055 T US 5470910 A	22-04-1993 13-02-1997 27-07-1994 02-03-1995 28-11-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int lionales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03526

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08K3/00 C08K9/08 C08J3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08K C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 665 266 A (BASF AG) 2. August 1995 siehe Spalte 5, Zeile 7 - Zeile 18 siehe Spalte 7; Beispiel 4 siehe Ansprüche 1-3	1-22
X	WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); KRUG HERBERT (DE);) 9. Mai 1997 siehe Seite 4, Absatz 2-3 siehe Seite 5, Absatz 2 siehe Seite 7, Absatz 2 siehe Seite 10, Absatz 3 - Seite 11, Absatz 2 siehe Ansprüche 1-11	1-22
X	WO 93 07179 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 15. April 1993 siehe Ansprüche 1-11	1-22

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Mai 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03526

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0665266	A	02-08-1995	DE	4402890 A	03-08-1995
			JP	8027307 A	30-01-1996

WO 9716479	A	09-05-1997	DE	19540623 A	07-05-1997
			AU	7496096 A	22-05-1997

WO 9307179	A	15-04-1993	DE	4133621 A	22-04-1993
			DE	59207816 D	13-02-1997
			EP	0607213 A	27-07-1994
			JP	7502055 T	02-03-1995
			US	5470910 A	28-11-1995

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.